

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-358145

(43)Date of publication of application : 11.12.1992

(51)Int.Cl.

G03C 1/685
C09D 5/32
C09K 9/02

(21)Application number : 03-159510

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD
MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 04.06.1991

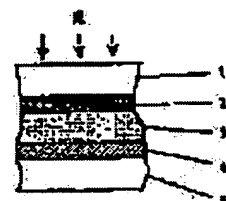
(72)Inventor : IRIE MASAHIRO
ITO HITOSHI
MAEDA SHUICHI
MITSUHASHI KAZUO

(54) PHOTOCROMIC LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a light resistance characteristic and to prevent the deterioration by long-term photoirradiation by providing a photochromic layer and a UV absorption layer contg. a UV absorbent and high-polymer material.

CONSTITUTION: The photochromic laminate has at least two sheets of transparent substrates 1,5, the photochromic layer 2 which is held between two sheets of the transparent bases and contains a spiropyrone compd., nitroxy free radicals and the high-polymer material as essential components, and the UV absorption layer 4 having the UV absorbent to shut off the incident UV light on the photochromic layer to some extent and the high-polymer material. In addition, 30 to 90% of light of 350nm of the incident light on the photochromic layer can be shut off by the UV absorption layer 4. The UV absorbent has absorption at ≤ 400 nm wavelength. A transparent intermediate film 3 essentially consisting of a thermoplastic polymer and plasticizer is preferably provided as the base for the photochromic layer 2 and the UV absorption layer 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-358145

(43) 公開日 平成4年(1992)12月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/685		8910-2H		
C 0 9 D 5/32	P R B	7211-4 J		
C 0 9 K 9/02	B	8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平3-159510

(22) 出願日 平成3年(1991)6月4日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県春日市春日公園一丁目29番地4-404

(72) 発明者 伊藤 仁

神奈川県横須賀市夏島町一番地 日産自動車株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

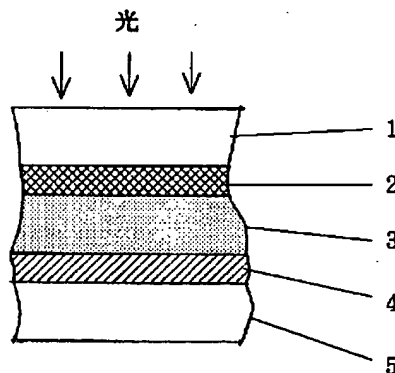
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック積層体

(57) 【要約】

【目的】 耐光特性が向上して長時間の光照射による劣化を防止することができるフォトクロミック積層体を提供する。

【構成】 フォトクロミック積層体は、少なくとも2枚の透明基板と、該2枚の透明支持体の間に挟まれたスピロオキサジン系化合物、ニトロキシフリーラジカルおよび高分子物質を主成分として含有するフォトクロミック層、並びにフォトクロミック層に入射する紫外光をある程度遮断する紫外線吸収剤および高分子物質を有する紫外線吸収層を有することを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、2枚の透明基板と、該2枚の透明支持体の間に挟まれたスピロオキサジン系化合物、ニトロキシフリーラジカル及び高分子物質を主成分として含有するフォトリソミック層、並びに紫外線吸収剤および高分子物質を有する紫外線吸収層とを有し、かつ該紫外線吸収層により、フォトリソミック層に入射する光のうち350nmの光の30～90%を遮断することができることを特徴とするフォトリソミック積層体。

【請求項2】 紫外線吸収剤が400nm以下の波長に吸収を有することを特徴とする請求項1記載のフォトリソミック積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に耐光特性に優れたフォトリソミック積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のフォトリソミック感光性材料としては、例えばスピロオキサジン系フォトリソミック化合物を高分子化合物に分散させフィルム化したもの、または、ガラスもしくは透明高分子板からなる基板上にフォトリソミック化合物を含んだ高分子化合物のフィルムを被着したもの、或いはフォトリソミック化合物を分散させた透明高分子フィルムを基板に挟みあわせて積層体としたもの（特開昭60-205429号公報）が知られている。しかしながら、このようなスピロオキサジン系化合物を含有する従来のフォトリソミック積層体は、着消色時に不可逆劣化物が生成しやすい状態となっているため、長時間の光照射により劣化するという問題点があった。この問題点を解消するために、本発明者等は、先に三重項消光剤（ニトロキシフリーラジカル）を添加した耐光特性に優れたフォトリソミック感光性材料を提案したが（特開平1-74285号公報）、更に優れた耐光性を有するものが求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような実情に鑑みてなされたものであって、ニトロキシフリーラジカルを含有するフォトリソミック積層体において、更に、耐光特性を向上させることを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、スピロオキサジン系化合物を含有するフォトリソミック感光層を設けた積層体について、上記要求を満足すべく種々研究の結果、スピロオキサジン系化合物と高分子物質を主成分とするフォトリソミック感光層中にニトロキシフリーラジカルを含有させ、そしてフォトリソミック積層体に入射する400nm以下の紫外光の量を減らすために紫外線吸収剤を含有する層を入射光の側に設けると、着消色反応時に好ましくない化合物が生成するを防止し得、

2

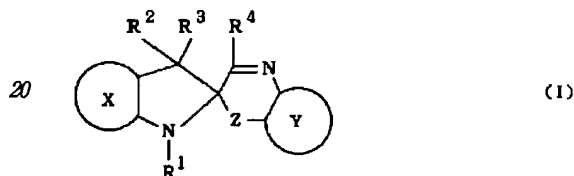
それによって長時間の光照射による劣化を防止できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち、本発明の要旨は、少なくとも、2枚の透明基板と、該2枚の透明支持体の間に挟まれたスピロオキサジン系化合物、ニトロキシフリーラジカル及び高分子物質を主成分として含有するフォトリソミック層、並びに紫外線吸収剤および高分子物質を有する紫外線吸収層とを有し、かつ該紫外線吸収層により、フォトリソミック層に入射する光のうち350nmの光の30～90%を遮断することができることを特徴とするフォトリソミック積層体にある。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。まず、フォトリソミック層について説明すると、フォトリソミック層に用いるスピロオキサジン系化合物としては、例えば次の一般式（I）

【0007】

【化1】



【0008】（式中のR¹、R²およびR³は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、R²とR³は互いに結合し環化していてもよい。また、R¹は、アルキレン基、アリーレン基を介してもう一つのスピロオキサジン環を有し、全体として二量体の化合物を形成していてもよい。R⁴は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示す。環XおよびYは、それぞれ独立して、置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素芳香環を示す。Zは、酸素原子または硫黄原子を示す。）で表わされる化合物があげられる。

【0009】 上記一般式（I）で表わされる化合物において、R¹、R²およびR³としては、炭素数1～28のアルキル基等のアルキル基；メトキシエチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基、メトキシエトキシエチル基、n-ブトキシエトキシエチル基等のアルコキシアルコキシアルキル基、メトキシエトキシエチル基、エトキシエトキシエトキシエチル基等のアルコキシアルコキシアルコキシアルキル基、フェニルオキシエチル基、ナフチルオキシエチル基、p-クロロフェニルオキシエチル基等の置換基を有していてもよいアリールオキシアルキル基、ベンジル基、フェネチル基、p-クロロベンジル基、p-ニトロベンジル基等の置換基を有していてもよいアリールアルキル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロペンチルメチル基等のシクロアルキルアルキル基、アリールオキ

3

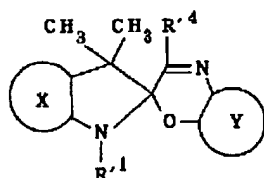
シエチル基、3-ブモアリアルオキシエチル基等の置換基を有していてもよいアルケニルオキシアルキル基、シアノエチル基、シアノメチル基等のシアノアルキル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシメチル基等のヒドロキシアルキル基、テトラヒドロフルフリル基、テトラヒドロフルリエチル基等のテトラヒドロフルリアルキル基等の置換されたアルキル基；アリル基、2-クロロアリル基等の置換もしくは非置換のアルケニル基；炭素数3～8のシクロアルキル基；またはフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、m-メトキシフェニル基等の置換もしくは非置換のアリール基があげられ、また、R² および R³ は、互いに結合してシクロヘキシル基、シクロペンチル基等を形成していてもよい。また、R¹ は、アルキレン基、アリーレン基を介してもう一つのスピロオキサジン環と結合し、全体として二量体の化合物を形成することもできる。R⁴ は、水素原子；またはメチル基、エチル基等の炭素数1～5のアルキル基を示す。

【0010】環XおよびYにおいて、置換されていてもよい炭化水素芳香環または複素系芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、キノリン環、フェナンスレン環等があげられ、これらの環が置換基を有する場合、置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；炭素数1～6のアルキル基；アルコキシ基；アルコキシカルボニル基；メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基等のアルコキシスルホニル基；シアノ基；アミノ基；ジメチルアミノ基；ニトロ基等があげられる。

【0011】本発明において使用する上記スピロオキサジン系化合物は、例えば特公昭45-28892号、同49-48631号、特開昭55-36284号、同60-112880号、同61-186390号、同61-233079号、同61-243087号、同61-263982号、同61-263983号、同61-268788号、同63-14786号、同63-115884号、同63-115885号、同63-301228号公報、米国特許第4342688号明細書等に記載の方法により容易に合成することができる。

【0012】本発明においては、上記一般式(I)で示される化合物のうち、次の一般式(II)

【化2】



(II)

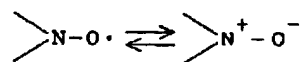
【0013】(式中R¹ は炭素数1～20個のアルキル基またはアルコキシアルキル基、R⁴ は水素原子またはメチル基、X及びYは置換されていてもよい炭化水

4

素芳香環または複素系芳香環を示す。)で表わされるスピロオキサジン系化合物を使用するのが更に好ましい。

【0014】三重項消光剤である、ニトロキシフリーラジカルとは、一般に、下記式

【化3】



で示される構造を持つ遊離基を言い、本発明のフォトクロミック感光性材料においては、安定で単離できるニトロキシフリーラジカルを用いるのが好ましい。

【0015】このようなニトロキシフリーラジカルとしては、具体的には下記一般式(III)で表わすものがあげられる。

【化4】



(III)

【0016】(式中、R⁵ 及びR⁶ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアリール基、または、窒素原子に隣接する炭素原子が、第3炭素原子または第4炭素原子である炭化水素基を示し、更に、R⁵ 及びR⁶ が、互いに結合して環を形成してもよく、またその環は置換基を有していてもよい。)これらのニトロキシフリーラジカルの合成は、「新実験化学講座(丸善(株)日本化学会編、14巻P. 1594～1598)」に記載の方法等に準じて行なうことができる。

【0017】このほか、ブレット(Bredt)則により、ニトロロンまで酸化されないで、ニトロキシラジカルの段階で止まるビスシクロ系ニトロキシラジカル

【化5】

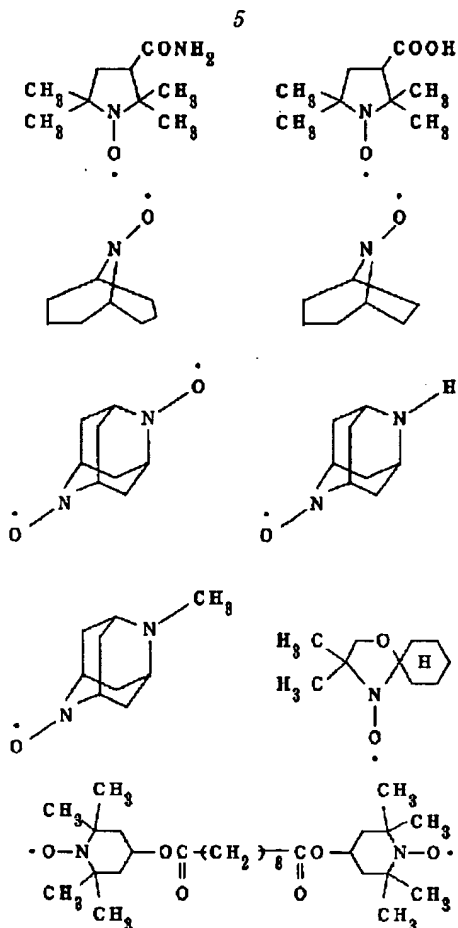


も含まれる。その他のニトロキシフリーラジカルとしては、例えば、上記文献、第1597頁、表7.66にあげられたものが使用できる。

【0018】本発明に於いて特に好ましく用いられるニトロキシフリーラジカルとしては、耐熱性及び活性持続性の点から、例えば、次のものがあげられる。

【0019】

【化6】



【0020】フォトクロミック層に用いる高分子物質としては、前記スピロオキサジン系化合物およびニトロキシフリーラジカルと相溶性のよいもので、光学的に透明であり、かつ被膜形成能の優れたものであればいずれのものでもよく、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエステル等があげられるが、中でも実用性および安全性の面においてポリビニルブチラールが好ましい。

【0021】また、必要に応じて可塑剤を含んだもの、架橋したものでもよい。可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレートのようなフタレート系、ジオクチルアジベートのようなアジベート系、トリクレジルフォスフェートのようなフォスフェート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート系等があげられ、これらの可塑剤は、単独または混合して使用することができる。

【0022】本発明のフォトクロミック層は、上記の成分を適当な溶媒に溶解させることにより得ることができ

10

20

30

40

【化8】

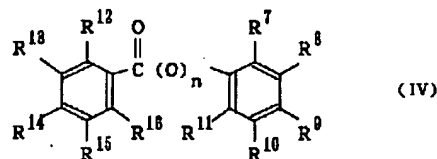
る。このときの膜厚は0.5 μm ~1 μm の範囲であることが好ましく、更に好ましくは10~500 μm の範囲で使用する。また、この溶液を適当な透明中間膜にキャストイングまたはスピナー等を用いてコーティングして得られたものが一層好ましい。透明中間膜は熱可塑性重合体および可塑剤を主成分とするものであれば特に制限はされないが、具体的には熱可塑性重合体としては、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリビニルエステルまたはハライド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等があげられ、可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレートのようなフタレート系、ジオクチルアジベートのようなアジベート系、トリクレジルフォスフェートのようなフォスフェート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート系等があげられる。

【0023】本発明のフォトクロミック層において、スピロオキサジン系化合物の使用量は、フォトクロミック層の高分子物質に対して、0.1~50重量%の範囲であることが好ましく、更には0.3~20重量%の範囲で使用する。スピロオキサジン系化合物が0.1重量%未満では、フォトクロミック色素が着色した場合に十分な光学濃度が得られず、また50重量%を越えると光学濃度が一定になり、またコスト高になるので好ましくない。

【0024】ニトロキシフリーラジカルの使用量は、フォトクロミック層の高分子物質に対して好ましくは0.1~50重量%の範囲に設定されるが、更に好ましくは0.3~20重量%の範囲で使用する。ニトロキシフリーラジカルが0.1重量%未満では効果がなく、また、50重量%より多く配合しても効果は一定でコスト高となり好ましくない。

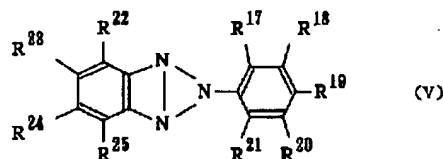
【0025】次に、本発明における紫外線吸収層について説明する。紫外線吸収剤としては、例えば下記一般式(IV)

【化7】



【0026】または、一般式(V)

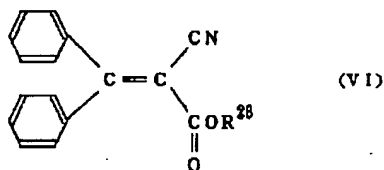
【化8】



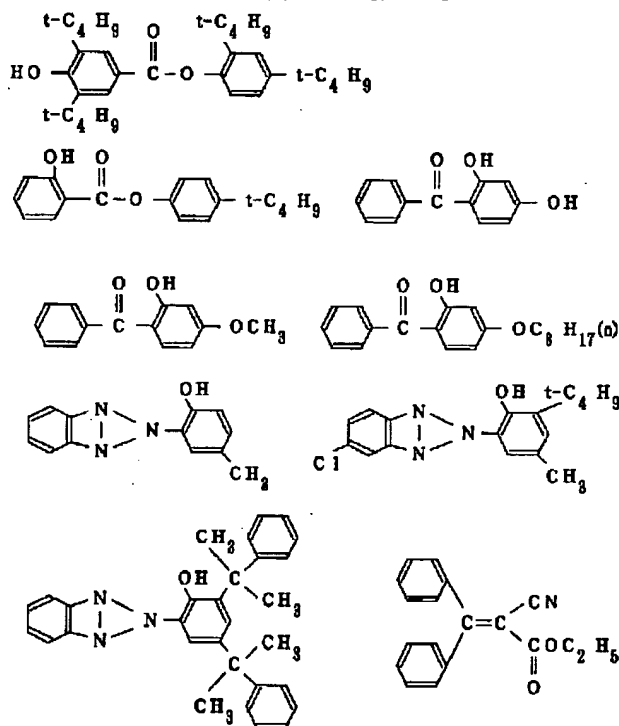
7

【0027】または、一般式 (VI)

【化9】



【0028】(式中、 R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} および R^{25} は、それぞれ独*



【0031】高分子物質としては、前記紫外線吸収剤と相溶性のよいもので、光学的に透明であり、かつ被膜形成能の優れたものであればいずれのものでもよく、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエステル等があげられるが、中でも実用性および安全性の面においてポリビニルブチラールが好ましい。また、必要に応じて可塑剤を含んだもの、架橋したものでもよい。可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレートのようなフタレート系、ジオクチルアジペートのようなアジペート系、トリクレジルフォスフェートのようなフォスフェート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート系等があげられ、これらの

8

*立して水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基またはアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン基を表わし、 R^{26} は、置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシアルキル基を示し、 $n=0$ または1を示す。)で示されるものがあげられる。

【0029】上記紫外線吸収剤の中で特に好ましいものとしては、400nm以下の波長に吸収を有する化合物があげられ、その具体例としては、次のものがあげられる。

【0030】

【化10】

可塑剤は、単独または混合して使用することができる。

【0032】本発明において、紫外線吸収層における紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収層とした場合に、光の入射と反対側にあるフォトクロミック層に入射する光のうち350nmの光の30~90%を遮断することのできる量で使用する必要がある。そしてそのような量は、紫外線吸収剤が通常高分子物質に対して0.1~25重量%の範囲に設定するが、0.1重量%未満では効果がなく、また、10重量%より多く配合するとフォトクロミック色素の着色性に悪影響を及ぼすので好ましくない。上記の紫外線吸収層は、上記の成分を適当な溶媒に溶解させ、塗布することによって形成することができる。

【0033】本発明のフォトクロミック積層体は、ポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ガラス等の2枚の透明基板の間に、前記フォトクロミック層および紫外線吸収層を設けることに

9

よって得ることができる。なお、その場合、熱可塑性重合体及び可塑剤を主成分とする透明中間膜をフォトクロミック層および紫外線吸収層の支持体として設けるのが好ましい。

【0034】透明中間膜における熱可塑性重合体としては、ポリアクリルエステル、ポリスチレン、ポリビニルエステルまたはハライド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタール等があげられ、可塑剤としては例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレートのようなフォスフェート系、ジオルチルアジペートのようなアジペート系、トリクレジルフォスフェート系のようなフォスフェート系、ポリエステル系、ポリエーテル系、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート系等があげられる。

【0035】例えば、透明中間膜上に前記フォトクロミック層をコーティングにより形成し、次いで、フォトクロミック層の反対側に紫外線吸収層をキャスト、スピナー等によりコーティングし、これを2枚の上記透明基板の間に挟み、真空圧着等の常法の成形方法を用いることにより得ることができる。図1は、本発明のフォトクロミック積層体の一例の断面模式図を示すものであって、図中、1は透明基板、2はフォトクロミック層、3は透明中間膜、4は紫外線吸収層、5は透明基板を示す。

【0036】

【作用】本発明のフォトクロミック積層体は、それを使用するに際して、フォトクロミック層に対して、紫外線吸収層側から光が入射するように配置することが必要である。それによって、入射する紫外光をある程度遮断するので、光照射による劣化物が生成して赤変する現象を防止することが可能になる。したがって、本発明のフォトクロミック感光性材料は、車載用及び建築材料用調光ガラス等の調光材料、光学フィルター、マスキング用材料あるいは光量計等に対して使用することができる。

【0037】

【実施例】本発明を以下の実施例及び比較例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、各実施例および比較例において、耐光性試験を行なったが、耐光性試験は、スガ試験機(株)製のキセノンフェードメーターFAL-25AXを用いた。劣化物の生成量については、520nm付近の光に対する吸光度を測定し、試験前と後の吸光度の差が0.04になった時間を限界として耐光性を判定した。

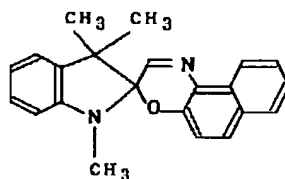
【0038】実施例1および比較例1

【フォトクロミック積層体の作製】下記構造式で示されるスピロオキサジン系化合物(A):1重量%、

【0039】

【化11】

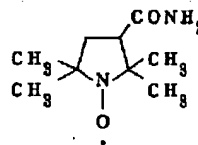
10



(A)

【0040】下記構造式で示されるニトロキシフリーラジカル(2,2,5,5-テトラメチルピペリジニルオキシカルボキサミド):1重量%、

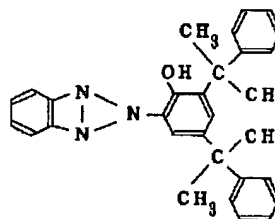
【化12】



【0041】可塑剤を含んだポリビニルブチラル:10重量%。上記の成分を溶媒(エタノール:トルエン:n-ブタノール=50:45:5)に溶解した。得られた溶液を、ポリビニルブチラル中間膜(日本モンサント社製)にスクリーン印刷法によってコーティングした。このコーティング膜を常温常圧下、30分間風乾した。

【0042】次に、紫外線吸収層を下記のようにして形成した。図2で示される吸収スペクトルを有し、下記構造式で示される紫外線吸収剤(商品名チヌビン-900:チバガイギー社製):0.25重量%、

【化13】



【0043】可塑剤を含んだポリビニルブチラル:10重量%。上記の成分を溶媒(エタノール:トルエン:n-ブタノール=50:45:5)に溶解した。得られた溶液を、上記ポリビニルブチラル中間膜のコーティングした側と反対の面に、スクリーン印刷法によってコーティングした。このコーティング膜を常圧下、80℃で30分間乾燥した後、2枚のガラス板の間に挟み、真空圧着して、図1に示す層構成を有するフォトクロミック積層体(実施例1)を作製した。

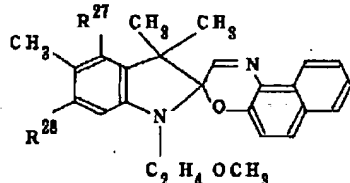
【0044】次に、前記紫外線吸収剤を用いない以外は、実施例1と同じ条件でフォトクロミック積層体(比較例1)を作製した。

【0045】【耐光性の評価】これら実施例1および比較例1のフォトクロミック積層体について耐光性を評価するために、キセノンフェードメーターを用いて加速試験を行ない、520nm付近の吸光度のピークの増加量

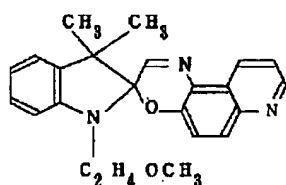
を調べた。なお、実施例1のフォトクロミック積層体については、紫外線吸収層の側から光を照射した。その結果、比較例1のフォトクロミック積層体については2000時間が使用限界であったのに対し、実施例1のフォトクロミック積層体では3000時間であった。

【0046】実施例2および3

実施例1において、下記構造式を有するスピロオキサジ*



(B)



(C)

但し、(B)は、 $R^{27}=H$ 、 $R^{28}=CH_3$ の化合物と、 $R^{27}=CH_3$ 、 $R^{28}=H$ の化合物を1:1の割合で混合したものを表わす。

【0048】比較例2および3

実施例2および3において、紫外線吸収剤を用いず、他は実施例2および3と同様にして、フォトクロミック積

*ン系化合物(B)および(C)を用いた以外は、同様にしてフォトクロミック積層体を作製した。これらのフォトクロミック積層体について、実施例1と同様にして耐光性の評価を行なった。その結果を実施例1および比較例1の結果と共に後記表1に示す。

【0047】

【化14】

層体を作製し、耐光性の評価を行なった。その結果を実施例2および3と共に表1に示す。

【0049】実施例4~24

フォトクロミック化合物として、前記実施例2における構造式(B)のスピロオキサジン系化合物を用い、ニトロキシフリーラジカルおよび紫外線吸収剤として、後記表1に示すものを用いた以外は、実施例1と同様にしてフォトクロミック積層体を作製し、実施例1と同様に耐光性の評価を行なった。その結果を表1に示す。

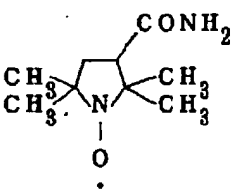
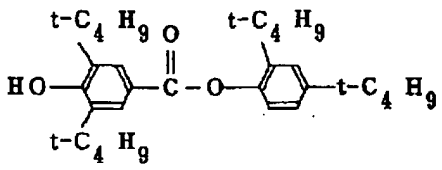
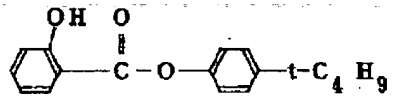
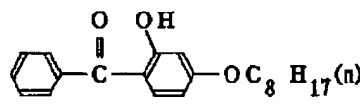
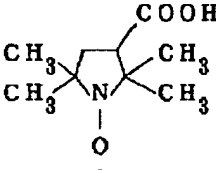
【0050】

【表1】

	フォトクロミック色素	ニトロキシフリーラジカル	紫外線吸収剤 (λ_{max})	耐光性 (hr)
比較例1	(A)		—	2000
比較例2	(B)	同上	—	2000
比較例3	(C)	同上	—	1800
実施例1	(A)	同上		3000
実施例2	(B)	同上	同上	3000
実施例3	(C)	同上	同上	2700

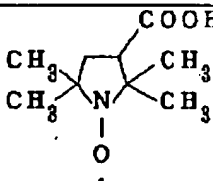
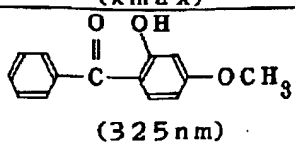
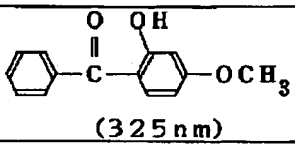
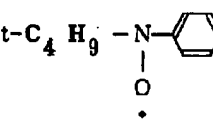
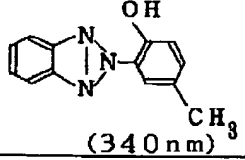
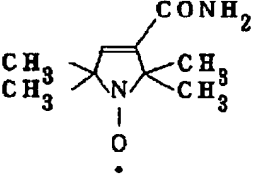
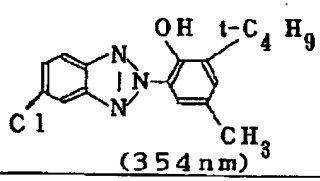
【0051】

表1 (続き)

	フォトクロミック色素	ニトロキシフリーラジカル	紫外線吸収剤 (λ_{max})	耐光性 (hr)
実施例4	(B)		 (268nm)	3000
実施例5	(B)	同上	 (310nm)	3000
実施例6	(B)	同上	 (325nm)	3000
実施例7	(B)		同上	3000

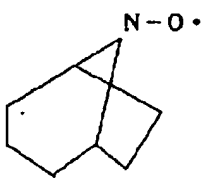
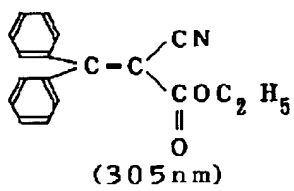
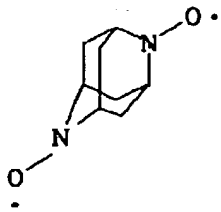
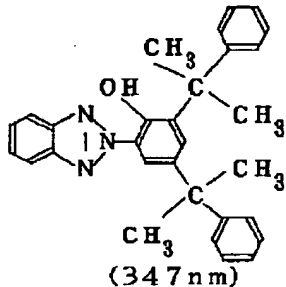
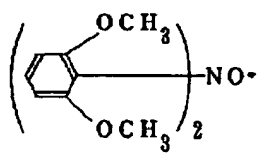
【0052】

表1 (続き)

	フォトクロミック色素	ニトロキシフリーラジカル	紫外線吸収剤 (λ_{max})	耐光性 (hr)
実施例8	(B)		 (325 nm)	3000
実施例9	(B)	$(t-C_4H_9)_2NO\cdot$	 (325 nm)	3000
実施例10	(B)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2NO\cdot$	同上	3000
実施例11	(B)		 (340 nm)	3000
実施例12	(B)		 (354 nm)	3000

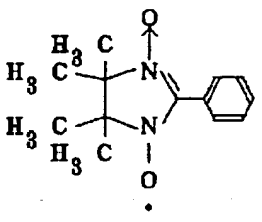
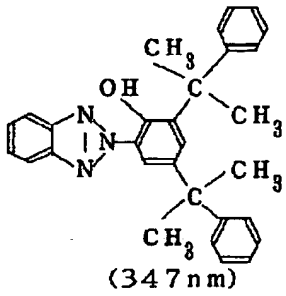
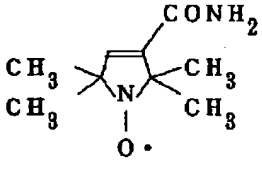
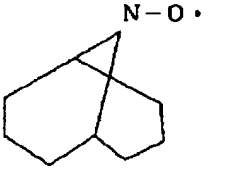
[0053]

表1 (続き)

	フォトクロ ミック色素	ニトロキシフリーラジカル	紫外線吸収剤 (λ_{max})	耐光性 (hr)
実施例13	(B)		 (305nm)	3000
実施例14	(B)		 (347nm)	3000
実施例15	(B)		同上	3000

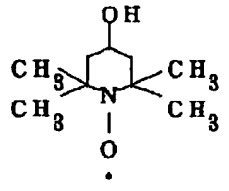
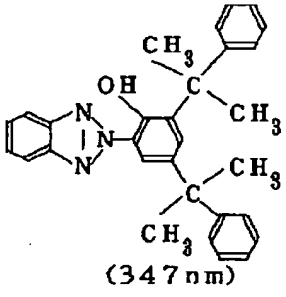
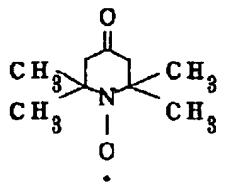
[0054]

表1 (続き)

	フォトクロミック色素	ニトロキシフリーラジカル	紫外線吸収剤 (λ_{max})	耐光性 (hr)
実施例16	(B)		 (347 nm)	3000
実施例17	(B)		同上	3000
実施例18	(B)		同上	3000

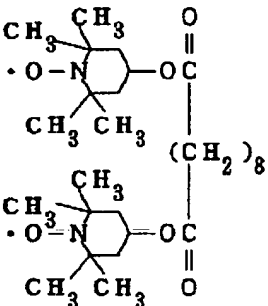
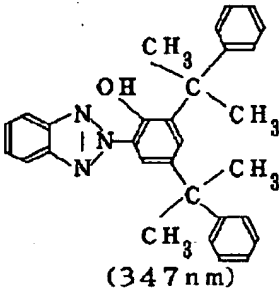
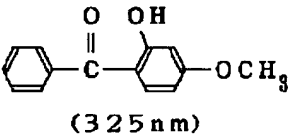
[0055]

表1 (続き)

	フォトクロミック色素	ニトロキシフリーラジカル	紫外線吸収剤 (λ_{max})	耐光性 (hr)
実施例19	(B)		 (347 nm)	3000
実施例20	(B)		同上	3000

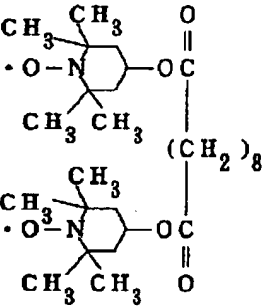
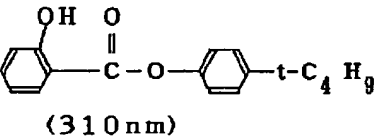
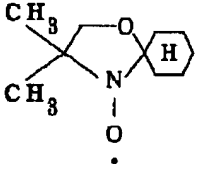
[0056]

表1 (続き)

	フォトクロミック色素	ニトロキシフリーラジカル	紫外線吸収剤 (λ_{max})	耐光性 (hr)
実施例21	(B)		 (347 nm)	3000
実施例22	(B)	同上	 (325 nm)	3000

[0057]

表1 (続き)

	フォトクロミック色素	ニトロキシフリーラジカル	紫外線吸収剤 (λ_{max})	耐光性 (hr)
実施例23	(B)		 (310 nm)	3000
実施例24	(B)		同上	3000

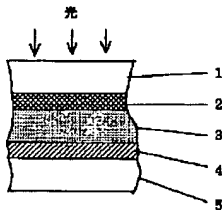
[0058]

50 【発明の効果】本発明のフォトクロミック積層体は、ス

ピロオキサジン系化合物とニトロキシフリーラジカルを含有するフォトクロミック層とフォトクロミック層に入射する紫外光をある程度遮断するようにした紫外線吸収剤を含有する紫外線吸収層を有するから、耐光性が向上し、光照射により劣化物が生成して赤変する現象が発生し難くなり、長時間の光照射による劣化を防止することができる。したがって、本発明のフォトクロミック積層体は、車載用および建築材料用調光ガラス等に調光材料、光学フィルター、マスキング用材料あるいは光量計等に対して使用するのに好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】



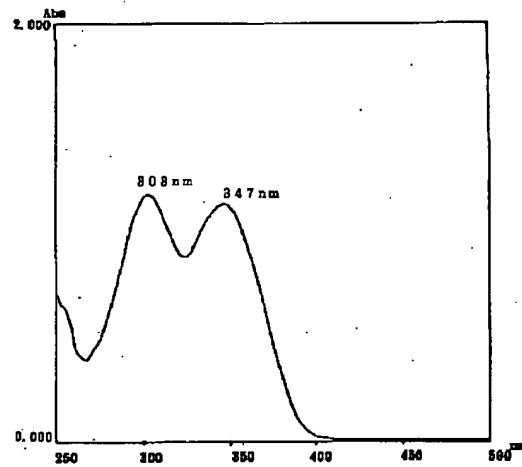
【図1】本発明のフォトクロミック積層体の層構成を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の実施例で使用した紫外線吸収剤（チヌビン-900：チバガイギー社製 商品名）の吸収スペクトルを表わす図面である。

【符号の説明】

- 1…透明基板
- 2…フォトクロミック層
- 3…透明中間膜
- 4…紫外線吸収層
- 5…透明基板

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 修一

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 三ツ橋 和夫

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内